

⑤ Int. Cl<sup>2</sup>:  
C 08 L 77/06  
C 08 K 3/22  
C 08 K 3/32  
C 08 K 5/05//  
C 08 G 69/26  
D 01 F 6/60  
(C 08 K 3/22  
C 08 K 3/32)  
(C 08 K 5/05  
C 08 K 3/32)

⑥日本分類  
25(1)D 41  
25(1)A 231.5  
25(1)A 231.61  
25(1)A 232.42  
26(5)E 12  
42 D 11

⑨日本国特許庁

⑪特許出願公告

昭51-41906

# 特許公報

⑫公告 昭和51年(1976)11月12日

庁内整理番号 6746-48

発明の数 1

(全5頁)

1

## ④ポリアミド溶融物のゲル化防止方法

⑤特 願 昭47-89853

⑥出 願 昭47(1972)9月7日

(前置審査に係属中)

公開 昭49-45960

⑦昭49(1974)5月2日

⑧発明者 古川薰

大津市本堅田町1300の1

塚本千秋

同所

同 永井博

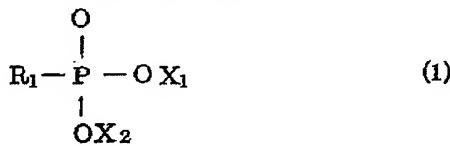
同所

⑨出願人 東洋紡績株式会社

大阪市北区堂島浜通2の8

## ⑩特許請求の範囲

1 ポリアミド(1)、(A)一般式



または



(ただし、R<sub>1</sub>～R<sub>4</sub>は水素、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基またはアリールアルキル基、X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>はR<sub>1</sub>～R<sub>4</sub>の各基またはアルカリ金属)

のホスホン酸化合物(1)または亜リン酸化合物(2)あるいはこれらの結合物を上記ポリアミドに対してリンとして50～1000重量ppmと(B)一般式

Z-O R<sub>5</sub>

(3) 35 35667)、亜リン酸のモノもしくはジエステ

2

(ただし、Zはアルカリ金属、R<sub>5</sub>は水素または低級アルキル)

のアルカリ化合物を系中の全アルカリ金属の量(X<sub>1</sub>+X<sub>2</sub>+Z)が上記リン化合物(A)の1～5倍

5 モル(ただし、Zは必ず1倍モル以上含む)となるように配合することを特徴とするポリアミド溶融物のゲル化防止方法。

## 発明の詳細な説明

本発明はポリアミド溶融物のゲル化を防止する

10 方法に関するものであり、さらに詳しくはポリアミド、特にジアミンジカルボン酸型の溶融状態においてゲル化しやすいポリアミドにホスホン酸化合物もしくは亜リン酸化合物およびアルカリ化合物を添加して熱劣化によるゲル化を防止する方法に関するものである。

一般にポリアミド、特にジアミンジカルボン酸型ポリアミド、たとえばポリヘキサメチレンジアミド、ポリキシリレンジアミド等は溶融状態における熱安定性が悪く、たとえ酸素の存在しない系においても長時間高温に保つておくと、三次元化した網状構造のゲル化物を生じ、これが少しでも正常ポリマーに混入していると、工業生産の際、重合、紡糸、延伸あるいは成型時の安定操業を阻害することが知られている。

25 これまでポリアミドの融点以下の温度で酸素の存在する系における熱酸化防止方法はかなり多く提案されている。ところがこれらの防止方法では、ポリアミドの融点以上で、かつ酸素の存在しない系での熱劣化によるゲル化を防止することはほとんど不可能である。

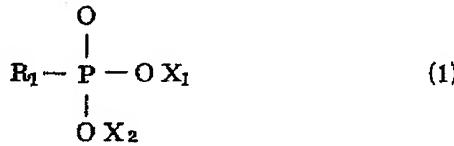
一方、酸素の存在しない系で溶融ポリアミドの熱劣化によるゲル化を防止する添加剤としては、ビロ亜磷酸塩(特公昭45-11836)、有機ホスファイン酸のアミド化合物(特公昭45-

3

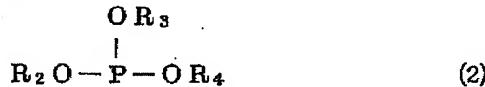
ルのマグネシウム塩(特公昭45-12986)、亜リン酸およびオルトリン酸のモノもしくはジエステルのバリウム塩(特公昭46-38351)、オルトリン酸のモノもしくはジエステルの銅塩(特公昭46-38352)などが知られている。5 しかしこれらの添加剤の効果を本発明の実施例に用いるゲル化判定法にしたがつて判定すると、ポリマーの粘度を増加させるもの、発泡の激しいもの、あるいはポリマーとの相溶性の悪いものなどがあり、またゲル化防止能としては、無添加のも10 のに比べてほとんど差が認められないか、たとえ認められていてもゲル化時間が1.2~1.5倍延長する程度であり、このような程度ではゲル化の抑制に十分な効果を得ることはできない。

また、燐化合物とアルカリ金属ハロゲン化物を添加する方法があるが、この方法は、ポリアミド繊維などの成形物における強伸度の耐熱性については効果が知られているが、ポリアミド溶融物のゲル化防止作用には全く効力がない。

本発明者らはゲル化しやすい溶融ポリアミドの15 ゲル化防止方法について鋭意検討した結果、ポリアミドに、(A)一般式



または



(ただし、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ は水素、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、またはアリールアルキル基、 $\text{X}_1, \text{X}_2$ は $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ の各基またはアルカリ金属)

のホスホン酸化合物(1)または亜リン酸化合物(2)あるいはこれらの結合物を上記ポリアミドにに対して



(ただし、Zはアルカリ金属、 $\text{R}_5$ は水素または低級アルキル)

のアルカリ化合物を系中の全アルカリ金属の量( $\text{X}_1 + \text{X}_2 + \text{Z}$ )が上記リン化合物(A)の1~5倍モル(ただし、Zは必ず1倍モル以上含む)とを配合すると溶融ポリアミドのゲル化が著しく抑制

4

され、該溶融重合、紡糸または成形などにおける操業安定性が非常に向上することを見出した。

ポリアミド中に上記リン化合物を単独に添加しても多少ゲル化防止の効果を有するが、特にアルカリ化合物をさらに添加した場合、ゲル化防止作用は非常に顕著なことが認められた。

本発明にて使用することのできる化合物の一例を示すと、ホスホン酸化合物および亜リン酸化合物としてフェニルホスホン酸、エチルホスホン酸、フェニルホスホン酸ナトリウム、フェニルホスホン酸カリウム、フェニルホスホン酸リチウム、フェニルホスホン酸ジエチル、エチルホスホン酸ナトリウム、エチルホスホン酸カリウム、亜リン酸、亜リン酸水素ナトリウム、亜リン酸ナトリウム、亜リン酸トリエチル、亜リン酸トリフェニル、ビロ亜リン酸などがある。

またアルカリ化合物としては、たとえば水酸化ナトリウム、ナトリウムメトキシド、ナトウリウムエトキシド、ナトリウムプロポキシド、ナトリウムブトキシド、カリウムメトキシド、リチウムメトキシドなどがあげられるが、いずれもこれらの化合物に限定されるものではない。

また、本発明アルカリ化合物より、アルカリ土類金属を含むアルカリ土類化合物、例えは水酸化カルシウム、水酸化マグネシウムなどが類推されるが、アルカリ土類化合物を配合すると、後の加工特性の面では多少優れているかもしれないが、ゲル化防止効果の面では本発明アルカリ化合物の方がよい。

本発明で使用するリン化合物の添加量がリンとして50重量ppm未満ではゲル化防止の作用は乏しく、リンとして1000重量ppmを超えてもゲル化防止効果に限界がみとめられ、かつ不経済である。本発明において特に好適なリン化合物の添加量はポリアミドに対し、リンとして100~500重量ppmである。また併せて添加すべき全アルカリまたはその金属塩の量は添加したリン化合物の1~5倍モル必要で特に2~4倍モルが好適である。リン化合物に対する量が等モル未満では重合体の粘度が高くなるがゲル化を促進し、反対に5倍モルを超えると該粘度が十分上らず、かつゲル化防止効果に限界が認められる。

本発明で使用する前述の2種の添加剤のほかに、従来公知の艶消剤、粘度安定剤、耐光剤および

あるいは耐熱剤などを併用することも可能である。\* 本発明にて適用されるポリアミドとしてはたとえばポリヘキサメチレンアジパミド、ポリヘキサメチレンセバカミド、ポリキシリレンアジパミド、ポリキシリレンセバカミド、ポリヘキサメチレンイソフタラミド、ポリバラキシリレンドカミド、ポリシクロヘキサンビスマチレンドカミドなどのジアミン-ジカルボン酸の縮合型ポリアミドおよびそれらの共重合体および/またはブレンド体が含まれる。

本発明に使用するリン化合物およびアルカリ化合物をポリアミドに配合するには、ポリアミドの重合前、重合中に添加するあるいは該重合体に溶融混合するかもしくは該重合体を含む溶液に添加混合してもよい。またリン化合物とアルカリ化合物を異なつた工程で別々に添加してもよい。添加の有無および添加の時期によってそれぞれ得られた重合体の分子量の差は無視できる程度である。

次に本発明の実施例を示すが、実施例において記載している溶液粘度とは、重合体1 grを9.6%硫酸100 ccに溶解したのち25°Cの恒温中にてオストワルド型粘度計を使用して測定した粘度の値と9.6%硫酸のみの場合の粘度の値の比で表わした相対粘度の値であり、ゲル化時間とはポリマーを所定温度の一定スチーム圧気流下で加熱し、9.8~10.0%蟻酸に不溶の重合体が生じはじめ\*

までの加熱時間(時間)をいう。蟻酸に不溶の重合体が生じたか否かの判定は次のようにして行なつた。すなわち重合体を10~20メッシュに粉碎し、これを0.1 gr秤取しフラスコに入れ、これに9.8~10.0%蟻酸20 ccを加えて浸漬静置し、4時間後にその溶解性を観察する。その結果、ゲル化していない重合体は前記時間で完全に溶解しているが、ゲル化した重合体では4時間後でも膨潤状態に止まり、均一な蟻酸溶液とはならない。そこでこの不溶性膨潤重合体の存在の有無でゲル化したか否かを判定評価した。

## 実施例 1

メタキシリレンジアミンとアジピン酸との塩5.00 gr、蒸溜水1000 grおよび表1に示す各種添加剤をオートクレーブに仕込み、窒素置換後加熱して内圧が1.0 kg/cm<sup>2</sup>になるように水を溜去しながら加熱を続け、内温が260°Cになると9.0分間で内圧を1.0 kg/cm<sup>2</sup>から大気圧まで徐々に放圧し、さらに同温度、同圧力で1時間持続した後系外からの窒素圧によつて重合体を押し出し、これを冷却バスを通し、更にチップカッターを使って小片に切断した。このようにして得られた重合体の溶液粘度および260°Cで常圧スチーム気流下におけるゲル化時間を測定した。その結果を表1に示す。この事実からリン化合物およびアルカリ化合物添加の顕著な効果が明白に理解される。

表1 各種添加剤とゲル化時間

No	添 加 剤				溶 液 粘 度	ゲル化 時 間 (時間)
	リ ン 化 合 物	(米1) 添 加 量	アルカリ化合物	(米2) 添 加 量		
1	な し	—	な し	—	2.24	1.7
2	フェニルホスホン酸	200	な し	0	2.26	1.6
3	フェニルホスホン酸 ナトリウム	〃	な し	1	2.25	1.9
4	〃	〃	水酸化ナトリウム	3	2.24	3.4
5	〃	〃	〃	5	2.19	3.8
6	〃	〃	〃	10	1.30	5.2
7	〃	50	〃	3	2.23	2.0
8	〃	500	〃	3	2.18	4.2

16	添 加 剂				溶液 粘度	ゲル化 時間 (時間)
	リン・化 合 物	(米1) 添加量	アルカリ化合物	(米2) 添加量		
9	フェニルホスホン酸 ナトリウム	1000	水酸化ナトリウム	3	2.08	4.5
10	亜リン酸ナトリウム	200	"	3	2.23	3.4
11	"	"	"	5	2.19	4.0

10

(米1) : ポリアミドに対しリンとしての重量 ppm

(米2) : リン化合物に対する全アルカリ金属のモル比

表1より明らかなように本発明添加剤を加える 米添加物を加えて、実施例1とほぼ同様に重合をおと、ポリアミドの溶液粘度が2.08以上かつゲル化時間が20時間以上となつた。

## 実施例 2

ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸の塩500g、蒸溜水500g、および表2のような米

こなつた。ただし、重合時の温度は275℃まで上昇させた。このようにして得られた重合体の溶液粘度および常圧スチーム気流下290℃においてゲル化時間を実施例1と同様に測定し、その結果を表2に示した。

表 2

16	添 加 剂				溶液 粘度	ゲル化 時間 (時間)
	リン化合物	添加量	アルカリ化合物	添加量		
12	なし	—	なし	—	2.70	2.7
13	亜リン酸ナトリウム	200	"	2	2.70	2.9
14	"	"	水酸化ナトリウム	3	2.68	4.8
15			" (mol/g) $1.29 \times 10^{-5}$	(*)	2.55	3.1

注: 添加量の単位は実施例1と同じ

※:  $Na/P = 2$  モル比に相当する量(リンが200重量 ppm

添加と仮定)

表2において16.1.2, 16.1.3および16.1.5は比較例、16.1.4が本発明実施例である。

一般に同一熱劣化の条件では、重合体の分子量もしくは溶液粘度の大きいもの程ゲル化時間が短くなるが、表2からゲル化時間をおくらせる化合物とアルカリ化合物との組合せによる顕著な相乗効果があることがわかる。

## 実施例 3

ゲル化防止剤を添加せず、実施例1と同様の方法でポリメタキシリレンアジパミドを合成した。続いて該重合体を溶融し、表3に示した各種添加剤を該溶融重合体に均一に混合練込み、冷却後再び粉碎し、これらの重合体について実施例1と同様、溶液粘度および270℃でスチーム常圧気流下のゲル化時間を測定した。その結果を表3に示す。

表 3

16	添 加 剂				溶液 粘度	ゲル化 時 間 (時間)
	リ ン 化 合 物	(米1) 添加量	アルカリ化合物	(米2) 添加量		
16	な し	—	な し	—	2.24	17
17	フェニルホスホン酸 ナトリウム	200	〃	1	2.25	20
18	〃	〃	ナトリウム エトキシド	3	2.23	36
19	酢 酸 ナトリウム	$1.29 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$ (米3)			2.02	22

(米1), (米2) : 添加量は実施例1と同様の基準に従つた。

(米3) :  $\text{Na}/\text{P} = 2$  モル比に相当する量

(リンが200重量添加ppmと仮定)

表3より明らかに本発明添加剤を加えること、ポリアミドの溶液粘度が2.3以上かつゲル化時間が36時間以上となつた。

表1と表3とを比較するとゲル化防止剤を添加後に重合した重合体と重合後練込み添加したものとはその効果がほとんど同じであることがわかる。酢酸ナトリウムの練込み(1619)は重合体の溶液粘度を下げ、その結果ゲル化時間が伸びているが、リン化合物とアルカリ化合物を組合せたほどの効果は認められない。

#### 実施例 4

ゲル化防止剤に亜リン酸水素(1)カリウムを用いリンとしてポリアミドに対し200重量ppm、水酸化カリウムを全アルカリ金属/リン化合物が3(モル比)になるように添加し、ポリメタキシリレンアジパミドの重合を実施例1と同様におこなつた。また比較のためゲル化防止剤を添加してい\*

して得られた重合体の溶液粘度はそれ2.26と2.25であつた。これらの重合体を紡糸温度260°C、ノズル口径0.3mm、ノズル孔数20個、吐出量1.23g/min、捲取速度910m/minの条件にて溶融紡糸し、また延伸速度640m/min、延伸倍率3.1倍の条件で熱延伸して40d/20fのブライト糸の製造を行なつた。

ゲル化防止剤の入つていない重合体は約2日間連続して紡糸するとノズル部での糸切れが多発し、ノズル背圧も急上昇して紡糸不能となつた。一方ゲル化防止剤入り重合体は紡糸延伸性がきわめて良好で、約1週間連続紡糸しても、なおノズル部での糸切れがほとんどあからず、ノズル背圧の上昇も示さなかつた。また延伸糸100万米あたりのふし数検査をスリット法により行なつた結果、

表4 延伸糸100万m当たりふし数

紡糸時間 (時間)	12	24	36	48	72	96	144
ゲル化	なし	3	12	170	測定不能	測定不能	測定不能
防止剤	あり	2	4	8	5	5	6

表4より明らかに本発明ゲル化防止剤を配合したポリアミドから得られた延伸糸には、ふ40特公昭44-25855しが非常に少く長時間良好な防糸を続けることができた。

#### ⑥引用文献